

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CuO-TiO}_2$

*Цыганкова Е. Н., Орлова В. А., Емельянова Ю. В.*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Работа посвящена изучению процессов синтеза, последовательности фазообразования и электропроводности  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$  – замещенных твердых растворов на основе ванадата висмута, описываемых общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-x}$  (учет замещения только в подрешетку ванадия), или  $\text{Bi}_{4-x/2}\text{V}_{2-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-x/2}$  (учет замещения в подрешетку висмута и ванадия), где  $x=0.05\text{-}0.30$ . Твердые растворы получали по стандартной керамической технологии поэтапным отжигом в интервале температур  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  через  $50^\circ\text{C}$  с изотермическими выдержками  $5\text{-}10$  часов.

При изучении последовательности фазообразования установлено, что как промежуточные фазы при синтезе присутствуют разнообразные ванадаты меди и висмута:  $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ,  $\text{CuVO}_3$ ,  $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cu}_{1.82}\text{V}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ , двойные оксиды висмута и титана  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , висмута и меди  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , ванадия и титана  $\text{V}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17}$ ,  $\text{TiV}_4\text{O}_{10}$ . Набор промежуточных фаз при синтезе твердых растворов двух типов практически не отличается друг от друга, несмотря на некоторую разницу в количественном отношении исходных веществ. Конечным продуктом в том и другом случае является твердый раствор на основе ванадата висмута. Возможны окислительно-восстановительные процессы с участием ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с одной стороны и ионов  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  с другой.

Для получения высокотемпературной  $\gamma$ - модификации проведена закалка образцов с конечной температуры синтеза. Рентгенограмма закаленных образцов также отвечала набору рефлексов  $\alpha$ - модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . С помощью метода РФА установлены структурные характеристики и границы области существования твердых растворов. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда уточнена структура твердых растворов, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород. Сравнительный анализ всех полученных экспериментальных результатов и литературных данных свидетельствует о том, что введение меди и титана не стабилизирует высокопроводящую  $\gamma$ -модификацию ванадата висмута при комнатной температуре.

Исследования температурной зависимости электропроводности проводили двухконтактным методом на переменном токе (частота  $1\text{кГц}$ ) в интервале температур  $800\text{-}200^\circ\text{C}$ . Установлено, что наибольшей проводимостью среди изученных соединений обладают твердые растворы с концентрацией введенного допанта  $x=0.1$  с учетом замещения только в подрешетку ванадия.